

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/06, 3/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28433 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07497 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 1998 (20.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 53 310.8 2. Dezember 1997 (02.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHNEPP-HENTRICH, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: RAW MATERIAL COMPOUNDS WITH A HIGH BULK DENSITY (54) Bezeichnung: ROHSTOFF-COMPOUNDS MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT (57) Abstract The aim of the invention is to provide coarse-grained raw materials which are suitable for use in coarse-grained detergents and which not only disintegrate into smaller particles but also dissolve quickly when they are redissolved in the aqueous liquor. The invention proposes raw material compounds with a bulk density of at least 600 g/l, the compound containing at least 50 wt. % of an individual raw material or a category of raw materials, said individual raw material or members of said category of raw materials being solid at room temperature and at a pressure of 1 bar and having a melting point or softening point not below 45 °C; and at least one non-aqueous binder. Said binder (s) should not be (an) anion tenside(s) and should either be solid at a pressure of 1 bar and at temperatures below 45 °C but in melt form in the processing conditions or be in the form of a polymer swollen in non-aqueous solution at a pressure of 1 bar and at room temperature. (57) Zusammenfassung Es sollten grobkörnige Rohstoffe bereitgestellt werden, die in grobkörnigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Dabei sollen die grobkörnigen Rohstoffe bei der Wiederauflösung in der wässrigen Flotte nicht nur schnell in kleinere Partikel zerfallen, sondern sich auch schnell auflösen. Das Problem konnte durch Rohstoff-Compounds gelöst werden, welche ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l aufweisen, wobei das Compound mindestens 50 Gew.-% eines einzelnen Rohstoffs oder einer Rohstoffklasse, der/deren zugehörige Mitglieder bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie mindestens ein nicht-wässriges Bindemittel enthält, das oder die nicht-wässrigen Bindemittel, welche(s) kein(e) Aniontensid(e) ist (sind), entweder bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, oder bei einem Druck von 1 bar und bei Raumtemperatur ein in nicht-wässriger Lösung gequollenes Polymer darstellt bzw. darstellen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Rohstoff-Compounds mit hohem Schüttgewicht“

Die Erfindung betrifft granulare Rohstoff-Compounds aus dem Bereich der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der Textilwaschmittel, welche ein hohes Schüttgewicht und trotzdem eine gute, verbesserte Auflösbarkeit auch in kaltem Wasser aufweisen und welche frei von Staub- und Feinanteilen sind. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Rohstoff-Compounds und Wasch- oder Reinigungsmittel, die derartige Rohstoff-Compounds enthalten.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkaufte durch eine aus der Sicht der Verbraucher subjektiv schlechtere, langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

Die EP-B-0 486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie

werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wäßrigen Tensidpasten und/oder wäßrigen Polymerlösungen enthält, bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Das Patent offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Korns und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweist, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den obenerwähnten Schwierigkeiten kommen.

So wurde gefunden, daß das Löseverhalten von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln in hohem Maße davon abhängig ist, in welcher Form die Aniontenside in das zu extrudierende Vorgemisch eingebracht werden. Das Löseverhalten der Extrudate wird gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/04129 verbessert, wenn die Aniontenside nur über eine feste, pulverförmige oder granulare Zubereitungsform in das Vorgemisch eingebracht werden, wobei diese Zubereitungsformen mindestens zum Teil Aniontensidgehalte von mindestens 50 Gew.-% aufweisen.

Eine weitere Lösung der genannten Probleme kann gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 19 13 dadurch erreicht werden, daß in granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l mindestens zwei granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert ist, wobei die extrudierte Komponente in Mengen von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, in dem Mittel enthal-

ten ist und 0 bis weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf die extrudierte Komponente, an Tensiden enthält, während mindestens eine weitere tensidhaltige Komponente vorhanden ist, durch die weitere Tenside in dem Mittel bereitgestellt werden. Wiederum werden wasserfreie oder nahezu wasserfreie Verfahren nicht beschrieben.

Das Problem der Vergelung und der nur langsamen Wiederauflösung der Mittel ist jedoch nicht auf die Fertigrezeptur der Wasch- oder Reinigungsmittel beschränkt; auch hochkonzentrierte Compounds, welche Schüttgewichte oberhalb 600 g/l aufweisen, besitzen häufig die Tendenz, sich in der wäßrigen Anwendungsflotte nicht schnell genug aufzulösen.

Zu diesen zählen auch Tensidgranulate gemäß WO-A-93/04162, wenn diese beispielsweise über 90 Gew.-% an Tensiden enthalten. Derartige Granulate sind aufgrund ihrer sonstigen positiven physikalischen Eigenschaften und aufgrund ihrer hohen Konzentration an – insbesondere anionischen – Tensiden in hohem Maße als Zumischkomponenten zu konzentrierten Wasch- oder Reinigungsmitteln geeignet; es wäre jedoch wünschenswert, wenn die Lösegeschwindigkeit derartiger Rohstoff-Compounds verbessert werden könnte.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/16149 (BASF) sind Polymer-Compounds bekannt, welche mindestens ein amphiphiles Polymer, insbesondere Polyester, und eine erhöhte mechanische Stabilität und Lagerstabilität (kein Verkleben) aufweisen. Sie enthalten 10-97 Gew.-% an Polymeren mit einer Erweichungstemperatur oberhalb von 35 °C und außerdem 3 bis 90 Gew.-% anorganische Feststoffe wie Zeolith, Silikat, Carbonat, Sulfat, welche Teilchengrößen von maximal 500 µm aufweisen. Polymer und anorganische Feststoffe werden beide getrennt voneinander auf eine Temperatur erwärmt, die oberhalb der Erweichungstemperatur liegt, und bei dieser Temperatur gemischt. Es entsteht insgesamt eine homogene Schmelze, welche beispielsweise durch Spritzen auf eine gekühlte Oberfläche granuliert oder die man durch Prillen in gekühlter Luft erstarren läßt. Gegebenenfalls werden die Compounds auf eine Teilchengröße zwischen 50 µm und 5 mm zerkleinert. Schüttgewichte und Lösegeschwindigkeiten dieser Compounds werden nicht offenbart.

In dem europäischen Patent EP-B-0 554 366 (P&G) werden Builderagglomerate beschrieben, welche (a) 50-75 Gew.-% wasserhaltiges Aluminosilikat und/oder wasserhaltiges oder was-

serfreies kristallines schichtförmiges Natriumsilikat sowie (b) Polymere als Bindemittel, vorzugsweise in Kombination mit nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis von mindestens 1:1 enthalten. Bevorzugte Polymere sind Polyethylenglykole mit einer mittleren Molekülmasse zwischen 1000 und 20000, insbesondere zwischen 3000 und 10000. Bei Raumtemperatur feste Polymere werden vor ihrer Verarbeitung aufgeschmolzen. Als nichtionische Tenside werden C₉-C₁₆-Alkohole mit 4-8 EO bevorzugt. Das Verfahren kann im Prinzip wasserfrei durchgeführt werden; offensichtlich sind dann aber hohe Mengen an nichtionischen bei Raumtemperatur flüssigen Tensiden erforderlich, um die Granulierungsfähigkeit der Mischung sicherzustellen. Gemäß dem einzigen Beispiel in dem Patent (Beispiel VIII), das wasserfrei durchgeführt wird und Wasser nur gebunden an Zeolith A enthält, beträgt der Niotensidgehalt 17 Gew.-%, bezogen auf das Compound. Die durchschnittliche Teilchengröße der Agglomerate, welche in einem Intensivmischer mit speziellem Energieeintrag hergestellt werden, liegt zwischen 200 und 800 µm. Angaben zum Schüttgewicht und zur Lösegeschwindigkeit der Agglomerate werden nicht gemacht.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/02339 sind staubfreie und abriebfeste Waschmittel bekannt, welche einen verdichteten Kern aufweisen, der mit einem feinteiligen Feststoff umhüllt ist. Dieser feinteilige Feststoff wird unter Zuhilfenahme eines nicht-wäßrigen Bindemittels mit dem Kern verklebt. Der Kern beinhaltet dabei eine Mischung aus üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln und kann von seiner Zusammensetzung her bereits allein als Waschmittel eingesetzt werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-97/10326 (P&G) sind Agglomerate bekannt, welche als Zwischenprodukte erhalten werden und die durch kontinuierliches Mischen einer Tensidpaste, enthaltend 30 bis 95 Gew.-% Tensid, 0,1 bis 50 Gew.-% eines nicht-wäßrigen Bindemittels und Rest Wasser, mit Feststoff in einem Hochgeschwindigkeitsmischer und anschließendes Granulieren und weiteres Verdichten in einem gemäßigten Mischer/Verdichter mit nachgeschalteter Trocknung erhalten werden. Dabei werden Schüttgewichte von oberhalb 650 g/l erreicht. Die fertigen Granulate können aus mehreren verschiedenen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln bestehen. Der Gehalt an Tensiden, welche durch die Paste eingebracht werden, beträgt maximal 55 Gew.-%, während die eingebrachten Feststoffe gemäß Beispielen nicht mehr als jeweils 35 Gew.-% ausmachen.

Die nicht vorveröffentlichte ältere deutsche Patentanmeldung DE 196 38 599 beschreibt die wasserfreie Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür, welche ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l aufweisen und bereits eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber solchen Mitteln aufweisen, welche durch Verarbeitung von Inhaltsstoffen, die in wäßriger Lösung vorliegen, erhalten werden oder welche freies, d.h. nicht in irgendeiner Form gebundenes Wasser enthalten. Als Gleitmittel mit Kleberfunktion wird mindestens ein Inhaltsstoff eingesetzt, welcher bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte aber desintegrierend wirkt. Es wird ausdrücklich auf die Offenbarung in dieser Anmeldung und in der zu dieser Anmeldung konkordanten internationalen Patentanmeldung sowie auf die in diesen Anmeldungen zitierten Dokumente zum Stand der Technik verwiesen. Unter einem behandelten Rohstoff wird ein relativ feinteiliger Rohstoff verstanden, der durch das beschriebene Verfahren in ein gröberes Teilchen überführt wird. Als Rohstoffe können insgesamt sehr feinteilige Qualitäten mit staubförmigen Anteilen verarbeitet werden. Explizite Angaben über Teilchengrößenverteilungen fehlen jedoch.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-92/02608 offenbart wasserfrei extrudierte Bleichaktivatorgranulate, wobei als wasserfreie Bindemittelphase ein Gemisch aus anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt wird; als besonders geeignete nichtionische Tenside werden übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit Ethoxylierungsgraden bis 10 eingesetzt, wobei solche auch schon bei Raumtemperatur oder bis 30 °C flüssige nichtionische Tenside mit 3 bis 5 EO oder 7 EO besonders bevorzugt sind. Weitere bei Temperaturen unterhalb 45 °C feste Bindemittel werden nicht offenbart.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Rohstoffe in relativ grobkörniger Form – passend zum grobkörnigen Waschmittel – bereitzustellen, welche in wäßriger Flotte nicht nur schnell zerfallen, sondern sich auch schnell auflösen. Ebenso sollten Wasch- oder Reinigungsmittel in relativ grobkörniger Form hergestellt werden, welche diese Rohstoffe enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Roh-

stoff-Compound aus dem Wasch- und Reinigungsmittelbereich, welches ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l aufweist, mindestens 50 Gew.-% eines einzelnen Rohstoffs oder einer Rohstoffklasse, der/deren zugehörige Mitglieder bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegt bzw. vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweist bzw. aufweisen, sowie mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel enthält, das oder die kein(e) Aniontensid(e) ist (sind) und bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, und das Rohstoff-Compound kein freies Wasser enthält sowie bessere Löseeigenschaften aufweist als der Rohstoff an sich.

Der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei der die flüssige und die feste Phase eines Stoffes bei etwa 1 bar Druck (bzw. genauer: bei 1,013 bar Druck) im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Am Schmelzpunkt geht somit ein Stoff vom geordneten festen in den ungeordneten flüssigen Zustand (Schmelzen) über. Für viele Substanzen, beispielsweise amorphe Stoffe, aber auch Polymere und Mischungen oder nicht 100 %ig reine Stoffe, wird ein breiteres Schmelzintervall gemessen. Der Erweichungspunkt ist dabei die Temperatur, bei der diese Stoffe aufgrund von partiell vorliegenden Schmelzen in sich zusammenzusinken beginnen; der Erweichungspunkt kann dabei wesentlich tiefer liegen als die Temperatur, bei der die gesamte Substanz vollständig den flüssigen Zustand erreicht hat.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter den unter Verarbeitungsbedingungen vorliegenden Schmelzen auch partielle Schmelzen verstanden, wie sie am Erweichungspunkt und oberhalb davon vorliegen. Wesentlich für die Erfindung ist, daß das Bindemittel oder die Bindemittelmischung unter 45 °C in der geordneten festen Form vorliegt, unter den Verfahrensbedingungen aber zumindest erweicht und als partielle Schmelze vorliegt. Es ist nicht erforderlich, daß das gesamte Bindemittel oder die gesamte Bindemittelmischung als vollständige Schmelze vorliegt, was aber durchaus Vorteile haben kann.

Unter einem Compound wird normalerweise ein Granulat, Agglomerat oder zusammenge-

fügendes Konglomerat verstanden, das aus mindestens zwei Bestandteilen besteht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diese beiden zwingend vorhandenen Bestandteile der Rohstoff an sich oder eine Rohstoffklasse und das nicht-wäßrige Bindemittel.

Die erfindungsgemäßen Compounds enthalten zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 65 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 70 Gew.-% entweder einen einzelnen Rohstoff oder mehrere Rohstoffe, die aber zu derselben Rohstoffklasse gehören. Zu den bevorzugten Rohstoffklassen zählen Aniontenside, vor allem die sulfat- und/oder sulfonathaltigen Aniontenside, Peroxybleichmittel, vorzugsweise anorganische Peroxybleichmittel, und Bleichaktivatoren, vorzugsweise organische Bleichaktivatoren. So können die Compounds beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate in Summe in den angegebenen Mindestmengen enthalten. Eine andere Kombination aus mehreren Rohstoffen einer Rohstoffklasse wäre beispielsweise der Gehalt der Compounds an Perboratmonohydrat und Perborattetrahydrat oder Perborat und Percarbonat. Die angegebenen Mindestmengen der Rohstoffe beziehen sich dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung – sofern nichts anderes angegeben wird – auf die wasserfreie Aktivsubstanz der Rohstoffe. Besonders vorteilhafte Rohstoff-Compounds weisen mindestens 80 Gew.-% des einzelnen Rohstoffes oder der Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse auf.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Von den sulfonathaltigen Aniontensiden sind jedoch die Alkylbenzolsulfonate bevorzugt.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol,

Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate und C₁₄-C₁₆-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN^(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat sowie das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Besonders bevorzugt sind jedoch anorganische Peroxybleichmittel, vor allem die bereits obengenannten Perborate und Percarbonate.

Zu den bevorzugten organischen Bleichaktivatoren zählen vor allem solche N-Acyl- bzw. O-Acylverbindungen, welche mit H₂O₂ organische Persäuren bilden, vorzugsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine wie N,N'-tetraacylierte Diamine, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureester wie p-(Alkanoxyloxy)benzolsulfonate, insbesondere Natriumisononanoyloxybenzolsulfonat, und der p-(Alkenoxyloxy)benzolsulfonate, ferner Caprolactam-Derivate, Carbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden, und acetyliertes Pentaerythrit. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Der Bleichaktivator kann im Rahmen dieser Erfindung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls vor der erfindungsgemäßen Compoundierung und Vergrößerung unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Derartige Rohstoffe sollten aber zu mindestens 90 Gew.-% aus dem Bleichaktivator bestehen. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

Da die Rohstoff-Compounds in modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche heute zu meist Schüttgewichte von mindestens 600 g/l aufweisen, eingesetzt werden sollen, beträgt auch das Schüttgewicht der Rohstoff-Compounds mindestens 600 g/l, vorzugsweise aber mindestens 700 g/l und insbesondere mindestens 750 g/l. Auch Schüttgewichte von 800 g/l und darüber sind denkbar, ohne daß das Löseverhalten der Rohstoff-Compounds signifikant verschlechtert wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein nicht-wäßriges Bindemittel eingesetzt, das bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglyko-

len solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C₁ und C₆, vor allem zwischen C₁ und C₄ auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C_x(EO)_y(PO)_z genügen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für z=0 existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangenen Absatzes.

Aber auch EO-PO-Polymere (x gleich 0) können als Bindemittel dienen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Substanzen erwiesen, welche bereits an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C₁₂-C₁₈-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 100 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C₁₂-C₁₈-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Temperaturen bis zu 30 °C (1 bar) an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise - falls überhaupt - in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch 0 bis maximal 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside in den Rohstoff-Compounds enthalten sind. Wie bereits oben beschrieben, ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erwei-

chungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind, da sie üblicherweise keine genügende Bindewirkung aufweisen. Aniontenside können aber Bestandteil des Rohstoff-Compounds an sich sein. C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, C_{16} - C_{18} -Fettalkohole oder reiner C_{18} -Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C_{16} - C_{18} -Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

Eine weitere Substanzklasse, die als Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren „Fettsäure“-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeeengte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können als alleiniges Bindemittel oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind und nur in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den Fettsäureethoxyla-

ten, geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C_{12} - C_{18} -Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C_{16} - C_{18} -Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C_{12} - C_{18} -Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

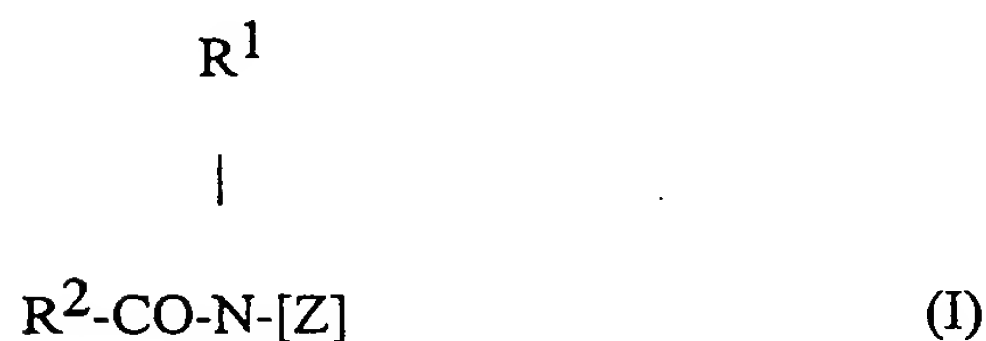
Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C_{12} - C_{18} -Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C_{12} - C_{18} -Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C_{16} - C_{18} -Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1:1 oder darüber besonders bevorzugt.

Andere Rohstoffe wie beispielsweise Trimethylolpropylene (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch keine desintegrierende Wirkung aufweisen.

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen

primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1, zu nennen.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5

oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier - wie bei den Alkylglykosiden - reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Wasserfrei gequollene Polymere, die im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Bindemittel alternativ zu den genannten Schmelzen eingesetzt werden können, sind solche, die in nicht-wäßrigen Flüssigkeiten zu gelartigen Zuständen führen. Geeignet sind insbesondere solche Systeme aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, die bei Raumtemperatur bei An-

wesenheit des Polymers eine mindestens 20-fach, insbesondere 300-fach bis 5000-fach höhere Viskosität aufweisen als die nicht-wäßrige Flüssigkeit alleine. Die Viskosität des Bindemittels, das heißt in diesem Fall der Kombination aus nicht-wäßriger Flüssigkeit und Polymer, liegt bei Raumtemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 mPas bis 10 000 mPas, insbesondere von 400 mPas bis 6 000 mPas, gemessen zum Beispiel mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters (Brookfield DV2, Spindel 2 bei 20 Upm). Bei höherer Temperatur, zum Beispiel 60 °C, weicht die Viskosität vorzugsweise nur relativ wenig von den Werten bei Raumtemperatur ab und liegt bevorzugt im Bereich von 250 mPas bis 2500 mPas. Zu den geeigneten Flüssigkeiten gehören bei Raumtemperatur flüssige ein-, zwei- oder dreiwertige Alkohole mit Siedepunkten (bei 1 bar) über 80 °C, insbesondere über 120 °C, wie zum Beispiel n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, s-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triethylen- oder -propylenglykol oder deren Mischungen, insbesondere Glycerin und/oder Ethylenglykol, und die bei Raumtemperatur flüssigen Vertreter der bereits oben angeführten nichtionischen Tenside. Obwohl derartige nichtionische Tenside bekanntermaßen dazu neigen, beim Kontakt mit Wasser zu vergelen, tritt bei ihrem Einsatz als nicht-wäßriges Lösungsmittel für das Polymer im erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel keine Klebrigkeit des Endprodukts auf. Als Polymere, die in derartigen wasserfreien Flüssigkeiten zu gequollenen Systemen führen, eignen sich Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyvinylalkohol, Xanthan, teilhydrolysierte Stärken, Alginate, Amylopektin, Methylether-, Hydroxyethylether-, Hydroxypropylether- und/oder Hydroxybutylethergruppen-tragende Stärken oder Cellulosen, phosphatierte Stärken wie Stärkedisphosphat, aber auch anorganische Polymere wie Schichtsilikate sowie deren Gemische. Unter den Polyvinylpyrrolidonen sind solche mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000 bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Zu den bevorzugt verwendeten Polymeren gehören auch Hydroxypropylstärke und Stärkediphosphat. Die Konzentration der Polymere in den wasserfreien Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 6 Gew.-% bis 12 Gew.-%.

Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten als Bindemittel derartige gequollene Polymere.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Rohstoff-Compound beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von Mengen im Bereich von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

Falls gewünscht können die Rohstoff-Compounds in untergeordneten Mengen weitere bei Temperaturen unter 30 °C (1 bar) feste Inhaltsstoffe enthalten. Hierbei ist es besonders wünschenswert, wenn als weitere Komponenten derartige ausgewählt werden, welche oben bereits zu den bevorzugten Rohstoffen und Rohstoffklassen genannt wurden. Beispielsweise könnte ein Bleichaktivatorgranulat, welches mehr als 60 Gew.-% TAED enthält, zusätzlich auch noch Aniontensid oder Aniontenside, beispielsweise Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate enthalten. Da es im Rahmen der Erfindung als vorteilhaft angesehen wird, eine möglichst hohe Konzentration nur eines Rohstoffes in dem Compound bereitzustellen, ist es bevorzugt, daß der zweite feste Rohstoff in Mengen bis zu maximal 30 Gew.-% in den Compounds enthalten ist. Neben dem ersten und gegebenenfalls auch dem zweiten festen Rohstoff können allerdings auch bereits vorgefertigte Compounds, beispielsweise Tensid-Compounds oder sprühgetrocknete Pulver, wie sie üblicherweise in Waschmitteln eingesetzt werden, zusätzlich zu dem eigentlichen Rohstoff eingesetzt werden. Die Anteile derartiger Compounds in dem erfindungsgemäßen Compound betragen aber vorzugsweise weniger als 25 Gew.-% und insbesondere weniger als 20 Gew.-%. Außerdem können noch weitere Bestandteile wie feinteilige Aluminosilikate, beispielsweise Zeolith A, X und/oder P, amorphe oder kristalline Silikate, Carbonate, gegebenenfalls auch Sulfate in untergeordneten Mengen, welche üblicherweise nicht oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Compound, liegen, enthalten sein. Vor allem die feinteiligen Aluminosilikate können dazu dienen, die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds abzapudern.

Bei Temperaturen unterhalb 30 °C (1 bar) flüssige Inhaltsstoffe sind – mit Ausnahme der bereits obengenannten maximal 10 Gew.-% nichtionischer Tenside und der erfindungsgemäß als Bindemittel eingesetzten gequollenen Polymere – in den erfindungsgemäßen Rohstoff-

Compounds nicht enthalten.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds im wesentlichen kein freies Wasser, also kein Wasser enthalten, daß nicht in irgendeiner chemischen oder physikalischen Form an die Feststoffe gebunden ist. Dies gelingt durch die im wesentlichen wasserfreie Herstellung der Rohstoff-Compounds (siehe unten), wodurch Wasser nur in den Mengen eingeschleppt wird, wie es in den eingesetzten festen Rohstoffen sozusagen als „Verunreinigung“ enthalten ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält ein Rohstoff-Compound 55 bis 85 Gew.-% Bleichaktivator, 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate, gegebenenfalls in vorcompoundierter Form, 5 bis 12 Gew.-% eines nicht-wäßrigen Bindemittels, vorzugsweise Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse oberhalb von 3500, insbesondere um 4000, oder eines gequollenen Polymers.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 1 bis 7,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines bei Temperaturen unterhalb 35 °C (1 bar) flüssigen nichtionischen Tensids, beispielsweise eines C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit 3 bis 7 EO.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound zusätzlich 0,5 bis 5 Gew.-% eines feinteiligen, insbesondere nicht wasserlöslichen Inhaltsstoffes, beispielsweise eines Aluminosilikats wie oben angegeben. Derartige Bestandteile dienen im allgemeinen als Puderungsmittel und können auch im Rahmen dieser Erfindung nachträglich auf das Rohstoff-Compound aufgebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Rohstoff-Compound 60 bis 85 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischen Buildersubstanzen, 3 bis 10 Gew.-% eines erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittels sowie bis zu 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside. Insbesondere sind Builder-Compounds bevorzugt, welche 50 bis 65 Gew.-% Zeolith A, X, Y und/oder P sowie 15 bis 30 Gew.-% eines amorphen

Alkalisilikats aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds weisen überraschend gute Löseeigenschaften auf. Als Test dient hierzu die Bestimmung des Rückstandsverhaltens (R-Test), wobei in einem 2-l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) in 1 Liter Wasser eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt werden. Der Versuch wird mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wird die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgossen. Das Becherglas wird mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgt eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe werden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelmittelrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt. Dies war im Rahmen dieser Erfindung jedoch nicht erforderlich. Gemäß diesem Test weist kristallines Tetraacetylenhydridamin (TAED) beispielsweise einen Rückstand von etwa 60 % auf, granulares TAED, enthaltend zu etwa 95 Gew.-% TAED, zu 3,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und zu 1,5 Gew.-% Wasser, immerhin noch 54 %. Auch extrudiertes TAED, das beispielsweise bei der Firma Rettenmaier bezogen werden kann, liegt mit Rückstandswerten von etwa 30 % deutlich über dem für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln wünschenswerten Wert. Durch ein Vermahlen von TAED auf eine Teilchengrößenverteilung unterhalb 100 µm kann zwar das Rückstandsverhalten auf 22 % verbessert werden; im Rahmen dieser Erfindung sind aber Rohstoff-Compounds bevorzugt, welche im angegebenen R-Test Rückstandswerte von deutlich weniger als 20 % aufweisen. Insbesondere bevorzugt sind Compounds, welche Rückstandswerte von maximal 15 % aufweisen, wobei Werte von 12 % und weniger aus anwendungstechnischer Sicht besonders vorteilhaft sein können. Rückstandswerte unter 10 % werden üblicherweise dann erhalten, wenn der eingesetzte Rohstoff vor der Compoundierung auf Teilchengrößen kleiner als 500 µm, beispielsweise kleiner als 200 µm und unter Umständen sogar kleiner als 100 µm gemahlen wurde.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß das Compound eine Teilchengrößenverteilung aufweist, die im Vergleich zu der Teilchengrößenverteilung des eingesetzten Rohstoffs deutlich zu größe-

ren Werten verschoben ist. So ist es besonders bevorzugt, daß der d90-Wert (Teilchengröße von mindestens 90 Gew.-% des betrachteten Stoffs) des Rohstoff-Compounds mindestens 200 µm größer ist als der d90-Wert des mindestens zu 50 Gew.-% eingesetzten Rohstoffes. Dies bedeutet, daß bei einem d90-Wert des Rohstoffes von maximal 400 µm der d90-Wert des Rohstoff-Compounds bei mindestens 600 µm liegt, bei einem d90-Wert des Rohstoffes von maximal 1 mm der d90-Wert des Rohstoff-Compounds aber bei mindestens 1,2 mm liegt. Insgesamt ist es aber bevorzugt, daß der d90-Wert des Rohstoff-Compounds nicht unter 400 µm liegt, selbst wenn der d90-Wert des Rohstoffes unterhalb von 150 µm liegen sollte, da die Rohstoff-Compounds erfindungsgemäß staubfrei sein sollen.

Das Zusammenfügen der Inhaltsstoffe der Rohstoff-Compounds unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungskräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen üblicher Sprengmittel, und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich das erfindungsgemäße Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen, da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausrei-

chend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren gemeinsam zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wäßriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform, in der Schmelzen als Bindemittel eingesetzt werden, sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Die niedrigen Verweilzeiten einhergehend mit der wasserfreien Verfahrensführung ermöglichen es, daß Peroxybleichmittel gegebenenfalls sogar gemeinsam mit Bleichaktivatoren auch bei höheren Temperaturen extrudiert werden können, ohne gravierende Aktivitätsverluste zu erleiden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75 °C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Entstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 80 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 75 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem

im Extrusionsverfahren - von 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, besonders vorteilhaft sind.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wassergehalten („Verunreinigungen“) der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird, sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds enthalten, im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen

Dichten, beispielsweise oberhalb von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die so hergestellten Mittel weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht die erfindungsgemäßen Rohstoff-Compounds enthalten.

Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das mindestens ein erfindungsgemäßes Rohstoff-Compound enthält.

Gegenstand der Erfindung ist aber auch ein teilchenförmiges Mittel insbesondere für die textile Vorwäsche, welches mindestens ein erfindungsgemäßes Rohstoff-Compound, vor allem mit mehr als 50 Gew.-% Peroxybleichmittel oder Bleichaktivator, enthält.

Beispiele

Beispiele 1 bis 3:

Die Mittel M1 bis M3 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den festen Bestandteilen, einschließlich des Bindemittels, das in diesem Fall in fester Form zugegeben wurde, hergestellt. Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65 °C, vorzugsweise auf 62 °C, vorgewärmt war. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer[®] verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate lag oberhalb von 600 g/l.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels M1 wurde ein homogenes Vorgemisch aus 65,6 Gew.-% eines auf kleiner als 100 µm vermahlenden TAED, 17,3 Gew.-% eines anion-tensidhaltigen sprühgetrockneten Granulats (Zusammensetzung siehe unten), 10,1 Gew.-% Polyethylenglykol als Binder mit einer relativen Molekülmasse von 4000 hergestellt. In den Pulverstrom wurden 5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO eingesprüht. Das Vorgemisch wurde anschließend extrudiert und nachfolgend mit 2 Gew.-% feinteiligem Zeolith A abgepulvert. Das Extrudat wies eine derartige Teilchengrößenverteilung auf, daß der

d90-Wert oberhalb von 0,8 mm lag. Der R-Test (Beschreibung siehe oben) ergab einen Wert von 0,1%.

Das Granulat M2 wurde auf dieselbe Art wie M1 hergestellt. Seine Zusammensetzung betrug aber: 71,1 Gew.-% unvermahlendes TAED, 15 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 9,8 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000, 2,1 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO und 2 Gew.-% Zeolith A. Das Schüttgewicht lag bei 640 g/l, der d90-Wert war wiederum signifikant größer als 0,8 mm. Der R-Wert beträgt 10%.

Das Granulat M3 war wie M2 zusammengesetzt und wurde wie M2 hergestellt mit der Ausnahme, daß auf Teilchengrößen kleiner als 100 µm vermahlendes TAED eingesetzt wurde. Das Schüttgewicht betrug 660 g/l; der d90-Wert lag ebenfalls signifikant oberhalb von 0,8 mm. Der R-Wert betrug jedoch nur noch 0,7%.

Zum Vergleich wurde der R-Wert von kristallinem TAED (d90-Wert bei 0,2 mm, Schüttgewicht 560 g/l) zu 60%, der eines TAED-Granulats (95 Gew.-% TAED, 3,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und 1,5 Gew.-% Wasser; d90-Wert bei 0,4 mm; Schüttgewicht 550 g/l) zu 54%, eines extrudierten TAED-Handelsprodukts von Rettenmaier (90 Gew.-% TAED; d90-Wert bei 0,8 mm; Schüttgewicht 580 g/l) von 30% und der von auf Teilchengrößen kleiner als 100 µm vermahlenem TAED zu 22% gemessen.

Zusammensetzung des sprühgetrockneten Granulats:

Sprühgetrocknetes Granulat:	26,30 Gew.-% C ₉ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat
	1,10 Gew.-% Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO
	1,40 Gew.-% C ₁₂ -C ₁₈ -Natriumfettsäureseife
	9,40 Gew.-% Natriumcarbonat
	4,00 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acryl- säure und Maleinsäure
	39,50 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz

2,80 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat

13,60 Gew.-% Wasser

Rest Salze aus Lösungen

Beispiel 4:

In einem 50 l-Mischer der Firma Lödige, ausgestattet mit Pflugscharschaufeln und einem Zerhacker, wurden 18 kg Natriumpercarbonat (Perkasil[®], Handelsprodukt der Firma Eilenburger Chemiewerke; Schüttgewicht 650 g/l; R-Wert 1 bis 2%), welches eine Teilchengröße kleiner als 100 µm (d90-Wert 64 µm) aufwies, vorgelegt. Bei laufenden Mischwerkzeugen erfolgte die Zugabe von 600 g Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K39[®]). Anschließend wurden bei zugeschaltetem Zerhacker 600 g Cetylstearylalkohol mit 20 EO und 800 g Polyethylenglykol einer relativen Molekülmasse von 4000 zugegeben und etwa 2 Minuten nachgemischt. Die Mischung war rieselfähig und nicht klebrig.

Dieses Vorgemisch wurde dann einem gleichlaufenden Zweiwellenextruder mit einer Leistung von 10 kg/h zudosiert. Der Extruder war mittels Warmwasser auf 45 °C vortemperiert.

Im Extruder wurde das Gemisch auf etwa 55°C erhitzt und durch die entstandene Schmelze aus Fettalkoholethoxylat und Polyethylenglykol plastifiziert. Das derart plastifizierte Vorgemisch wurde in den Extruderkopf transportiert und durch die Düsenlöcher der dort eingebauten Düsenplatte unter Druck verstrangt. Am Austritt der Düsenplatte rotierte ein Messerpaar, das die austretenden Stränge auf ein Länge-Durchmesser-Verhältnis von etwa 1:1 abschnitt. Der Durchmesser betrug etwa 1mm.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur waren die zylindrischen bis kugelförmigen Teilchen gut rieselfähig, wiesen ein Schüttgewicht von 750 g/l und eine hervorragende Wasserlöslichkeit auf. Der R-Test ergab weniger als 1%, konnte also gegenüber dem Ausgangsprodukt Perkasil noch einmal gesteigert werden. Ein Abbau des Aktivsauerstoffs konnte nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 5:

Es wurden 13,5 kg Texapon Z[®] (Natriumlaurylsulfat; d90-Wert 200 µm; Schüttgewicht 100 g/l; R-Wert 2%) und 1,5 kg Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000 etwa 60 Sekunden vorgemischt und anschließend einem auf 45 bis 50 °C vorgeheizten Zweiwellextruder mit einer Leistung von 8 kg/h zudosiert. Dort wurde das Vorgemisch homogenisiert, plastifiziert und mit Temperaturen von 50 bis 55 °C unter Druck der Düsenplatte zugeführt. Das verstrangte Produkt wurde von den rotierenden Messern auf ca. 1,4 mm lange Stränge zugeschnitten (Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa 1:1). Das Produkt wies ein Schüttgewicht von 620 bis 650 g/l auf und besaß einen R-Wert von weniger als 2 %.

Beispiel 6:

In einem mit Stollenschaufeln ausgerüsteten Mischer der Firma Lödige wurden 10 kg Zeolith A, 5 kg amorphes Natriumdisilikat, 1,5 kg eines Alkylbenzolsulfonat-Pulvers (Ufaryl DL 85[®]) vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit 0,75 kg Polyethylenglykol einer relativen Molekülmasse von 4000 und anschließend 1,5 kg eines C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit 7 EO versetzt und etwa 1 Minute nachgemischt.

Dieses Vorgemisch wurde wie in Beispiel 5 beschrieben extrudiert und anschließend in einem Verrunder (Marumerizer[®]) mit 1 Gew.-% Zeolith A abgepudert und verrundet.

Das so erhaltene Produkt wies ein Schüttgewicht von 773g/l und einen R-Wert von 0,4 % auf.

Patentansprüche

1. Rohstoff-Compound aus dem Wasch- und Reinigungsmittelbereich, enthaltend mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Schüttgewicht des Compounds mindestens 600 g/l beträgt, das Compound mindestens 50 Gew.-% eines einzelnen Rohstoffs oder einer Rohstoffklasse, der/deren zugehörige Mitglieder bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, enthält, das oder die nicht-wäßrigen Bindemittel, welche(s) kein(e) Aniontensid(e) ist (sind),
entweder bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt bzw. vorliegen, oder bei einem Druck von 1 bar und bei Raumtemperatur ein in nichtwäßriger Lösung gequollenes Polymer darstellt bzw. darstellen,
wobei diese Schmelze oder die nichtwäßrige Lösung des gequollenen Polymers als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, und das Rohstoff-Compound kein freies Wasser enthält sowie bessere Löseeigenschaften aufweist als der Rohstoff an sich.
2. Rohstoff-Compound nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Compounds an bei bis 30 °C (bei 1 bar) flüssigen nichtionischen Tensiden zwischen 0 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gew.-% beträgt.
3. Rohstoff-Compound nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 2000 und 12000, insbesondere um 4000, Fettsäuremethylesterethoxylate, ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO gegebenenfalls in Kombination mit anderen Bindemitteln enthalten sind.
4. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel in dem Compound in Mengen von 2 bis weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise bis weniger als 15 Gew.-% enthalten sind.

5. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Rohstoffe aus den Rohstoffklassen der Peroxybleichmittel, vorzugsweise der anorganischen Peroxybleichmittel, und organischen Bleichaktivatoren sowie der sulfat- bzw. sulfonathaltigen Aniontenside enthält.
6. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Compounds an einem einzelnen Rohstoff oder an einer Rohstoffklasse mindestens 65 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-% beträgt.
7. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 60 bis 85 Gew.-% einer oder mehrerer anorganischen Buildersubstanzen, 3 bis 10 Gew.-% des Bindemittels sowie bis zu 20 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.
8. Rohstoff-Compound nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 50 bis 65 Gew.-% Zeolith A, X, Y und/oder P sowie 15 bis 30 Gew.-% eines amorphen Alkalisilikats aufweist.
9. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückstandswerte – gemessen nach dem R-Test – maximal 15 % aufweisen, wobei Werte von 12 % und weniger insbesondere bevorzugt sind.
10. Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der d90-Wert des Rohstoff-Compounds mindestens 200 µm größer ist als der d90-Wert des mindestens zu 50 Gew.-% eingesetzten Rohstoffs.
11. Verfahren zur Herstellung eines Rohstoff-Compounds aus dem Wasch- und Reinigungsmittelbereich, welches mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches den festen Rohstoff oder die festen Rohstoffe aus einer Rohstoffklasse, der bzw. die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegt bzw. vorliegen und einen

Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweist bzw. aufweisen, in Mengen von mindestens 50 Gew.-% enthält und das Vorgemisch unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein nicht-wäßriges Bindemittel, das kein Antiontensid ist und bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, sowie gegebenenfalls Aniontenside eingesetzt werden
- und ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l eingestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der zu mindestens 50 Gew.-% eingesetzte Rohstoff eine derartige Teilchengrößenvergrößerung erfährt, daß der d90-Wert des Rohstoff-Compounds im Vergleich zum d90-Wert des Rohstoffs um mindestens 200 µm erhöht wird.
13. Teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Rohstoff-Compound nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
14. Teilchenförmiges Mittel für die textile Vorwäsche, enthaltend mindestens ein Rohstoff-Compound, vorzugsweise mit mehr als 50 Gew.-% Peroxybleichmittel oder Bleichaktivator, nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No.

PCT/EP 98/07497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D17/06 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 196 38 599 A (HENKEL KGAA) 26 March 1998 cited in the application see page 6, line 40 - page 7, line 57; claims; examples	1-4, 6, 9-13
X	EP 0 299 599 A (WARWICK INT LTD) 18 January 1989 see page 4, line 22 - page 5, line 28; claims 1,9,11; table 1	1-6
A	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20 February 1992 cited in the application see page 14; claims; table	1,2,4-6, 9-11,13, 14

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art:

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 1999

Date of mailing of the international search report

21/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. onal Application No
PCT/EP 98/07497

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 34082 A (PROCTER & GAMBLE) 31 October 1996 see example 3 ----	1,7-11, 13
A	WO 96 27655 A (PROCTER & GAMBLE) 12 September 1996 see claims; examples; table 2 -----	1-4,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Jnal Application No

PCT/EP 98/07497

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19638599 A	26-03-1998	WO 9812299 A	26-03-1998
EP 0299599 A	18-01-1989	AT 97950 T	15-12-1993
		DE 3885956 D	13-01-1994
		DE 3885956 T	24-03-1994
		ES 2059516 T	16-11-1994
		US 4921631 A	01-05-1990
WO 9202608 A	20-02-1992	DE 4024759 A	06-02-1992
		EP 0541603 A	19-05-1993
		JP 5509119 T	16-12-1993
		US 5334324 A	02-08-1994
WO 9634082 A	31-10-1996	AU 5324596 A	18-11-1996
		BR 9608445 A	05-01-1999
		CA 2216816 A	31-10-1996
		CN 1183798 A	03-06-1998
		EP 0870008 A	14-10-1998
WO 9627655 A	12-09-1996	US 5574005 A	12-11-1996
		BR 9607472 A	23-12-1997
		CA 2214140 A	12-09-1996
		EP 0813593 A	29-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07497

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/06 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 196 38 599 A (HENKEL KGAA) 26. März 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 40 - Seite 7, Zeile 57; Ansprüche; Beispiele ---	1-4, 6, 9-13
X	EP 0 299 599 A (WARWICK INT LTD) 18. Januar 1989 siehe Seite 4, Zeile 22 - Seite 5, Zeile 28; Ansprüche 1, 9, 11; Tabelle 1 ---	1-6
A	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20. Februar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 14; Ansprüche; Tabelle --- -/--	1, 2, 4-6, 9-11, 13, 14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 34082 A (PROCTER & GAMBLE) 31. Oktober 1996 siehe Beispiel 3 ----	1,7-11, 13
A	WO 96 27655 A (PROCTER & GAMBLE) 12. September 1996 siehe Ansprüche; Beispiele; Tabelle 2 -----	1-4,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07497

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19638599 A	26-03-1998	WO 9812299 A	26-03-1998
EP 0299599 A	18-01-1989	AT 97950 T	15-12-1993
		DE 3885956 D	13-01-1994
		DE 3885956 T	24-03-1994
		ES 2059516 T	16-11-1994
		US 4921631 A	01-05-1990
WO 9202608 A	20-02-1992	DE 4024759 A	06-02-1992
		EP 0541603 A	19-05-1993
		JP 5509119 T	16-12-1993
		US 5334324 A	02-08-1994
WO 9634082 A	31-10-1996	AU 5324596 A	18-11-1996
		BR 9608445 A	05-01-1999
		CA 2216816 A	31-10-1996
		CN 1183798 A	03-06-1998
		EP 0870008 A	14-10-1998
WO 9627655 A	12-09-1996	US 5574005 A	12-11-1996
		BR 9607472 A	23-12-1997
		CA 2214140 A	12-09-1996
		EP 0813593 A	29-12-1997